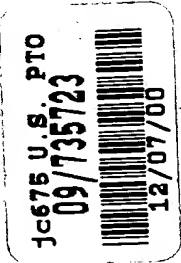


PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C23G 1/20, 1/19, 1/24	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/64646 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 16. Dezember 1999 (16.12.99)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/CH99/00234 (22) Internationales Anmeldedatum: 31. Mai 1999 (31.05.99) (30) Prioritätsdaten: 1269/98 11. Juni 1998 (11.06.98) CH 1404/98 1. Juli 1998 (01.07.98) CH (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BALZERS HOCHVAKUUM AG [CH/CH]; CH-9477 Trübbach (CH). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): WJUNGAARD, Jan. Hendrik [NL/CH]; Erikaweg 1, CH-7000 Chur (CH). BRAENDLE, Hans [CH/CH]; Schlossstrasse 14, CH-7320 Sargans (CH). (74) Anwalt: TROESCH SCHEIDEGGER WERNER AG; Siew- erdstrasse 95, Postfach, D-8050 Zürich (CH).		(81) Bestimmungsstaaten: BR, CA, JP, KR, SG, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> 
(54) Title: METHOD FOR REMOVING LAYERS OF HARD MATERIAL (54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUM ENTSCHICHTEN VON HARTSTOFFSCHICHTEN (57) Abstract <p>The invention relates to a method for removing layers of hard material other than titanium nitride from hard metal substrates. According to said method, an intermediate layer of titanium nitride is applied between the hard metal substrate and the layer of hard material and the hard material is removed by selectively dissolving said intermediate layer through pores of the layer of hard material.</p> (57) Zusammenfassung <p>Es wird ein Verfahren zum Entschichten von Hartstoffschichten, ausser aus Titannitrid, von Hartmetallsubstraten vorgeschlagen, bei dem man zwischen dem Hartmetallsubstrat und der Hartstoffschicht eine Titannitrid-Zwischenschicht aufbringt und die Hartstoffschicht durch selektives Auflösen der erwähnten Zwischenschicht durch Poren der Hartstoffschicht hindurch entfernt.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss der PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Verfahren zum Entschichten von Hartstoffschichten

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Entschichten von Hartstoffschichten, ausser aus TiN, von Hartmetallsubstraten.

5 Definition

Unter einer Hartstoffschicht verstehen wir eine Schicht aus einem Oxid, Nitrid, Karbid, Karbonitrid oder Karboxinitrid mindestens eines Elementes der Gruppen 4, 5, 6, 13, 14 gemäss der "New Notation from IUPAC", beispielsweise gemäss "CRC Handbook
10 of Chemistry and Physics", CRC Press, 77th Edition, "Periodic Table of Elements", wobei die Hartstoffschichten aus den vorerwähnten Materialien in H_2O_2 enthaltenden Lösungen schlecht lösbar sind. Von diesen Hartstoffmaterialien wird TiN ausgeschlossen.

15 Aus der DE 43 39 502 ist es bekannt, als Hartstoffschichten Duplexschichten aus TiN/TiAlN von Hartmetallsubstraten mittels komplex zusammengesetzter Lösungen auf Wasserstoffperoxidbasis zu entsichten.

Die gemäss der DE 43 39 502 eingesetzte Lösung für das Ent-
20 schichten von TiN/TiAlN-Duplexhartstoffschichten genügt wohl den Forderungen nach kurzen Entschichtungszeiten und bezüglich Durchführbarkeit nur wenig über Zimmertemperatur. Aufgrund ihrer komplexen Zusammensetzung genügt sie aber nicht den Forderungen nach einfacher Entsorgung. Zudem führen die eingesetzten
25 Lösungen, welche unterschiedslos die TiN- und TiAlN-Schichten auflösen, zu einer nichttolerablen Beeinträchtigung der Hartmetallsubstratoberfläche. Die eingesetzten Lösungen sind teuer.

Es ist Aufgabe der vorliegenden Erfindung, die obengenannten Nachteile zu beheben und ein Entschichtungsverfahren für Hartstoffschichten vorzuschlagen, welches einerseits die Vorteile der aus der DE 43 39 502 bekannten Verfahren beibehält, nämlich
5 bezüglich kurzer Entschichtungszeiten und Entschichtungstemperatur, aber zudem die Hartmetallsubstratoberfläche weit weniger beeinträchtigt, einfach in der Lösungszusammensetzung und entsorgungsfreundlicher ist.

Dies wird erfindungsgemäss dadurch erreicht, dass man zwischen
10 Substrat und Hartstoffschicht eine TiN-Zwischenträgerschicht aufbringt und die Hartstoffschicht durch selektives Lösen, weitestgehend nur der TiN-Schicht, nämlich durch Poren der Hartstoffschicht hindurch, entfernt. Damit ist nun auch offensichtlich, warum das erfindungsgemässe Verfahren nicht für TiN-
15 Hartstoffschichten selber gedacht ist, auch wenn dieses Verfahren durchaus sinnvoll eingesetzt werden kann, um Werkstücke mit Hartstoffschichten obgenannter Art sowie gleichzeitig oder grundsätzlich im selben Bad TiN-beschichtete Werkstücke zu entschichten.

20 Erfindungsgemäss wurde nämlich erkannt, dass, wenn das Bestreben nicht dahin geht, die Hartstoffschicht selber zu lösen, sondern dahin, zwischen Hartmetallsubstrat und Hartstoffschicht eine Zwischenträgerschicht vorzusehen, deren Auflösung wesentlich einfacher ist als die Auflösung der Hartstoffschicht an
25 sich, indem die insbesondere bei PVD-aufgebrachten Hartstoffschichten immer vorhandene Porösität dazu führt, dass diese Schicht durch die Lösung unterwandert und die Zwischenträgerschicht aufgelöst wird. Dies führt zum Abfallen der nicht oder wesentlich weniger gelösten Hartstoffschicht.

- 3 -

In einer bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens werden Hartstoffschichten, welche eine Schicht des Types



umfassen, entschichtet, worin bedeuten:

- 5 E_x : Element Nr. $n = x$ aus einer der Gruppen 4, 5, 6, 13, 14 der "New Notation" gemäss IUPAC des Periodensystems
- X : mindestens ein Element der Gruppe N, C, O
- n : Laufparameter, mit $n \geq 2$, insbesondere mit $n = 2$.

- 10 Die Dicke der Zwischenschicht wird wesentlich geringer gewählt als diejenige der funktionellen Hartstoffschicht. Bevorzugterweise wird die Zwischenschichtdicke d_z wie folgt gewählt:

$$0,01 \mu\text{m} \leq d_z \leq 0,5 \mu\text{m},$$

vorzugsweise $0,01 \mu\text{m} \leq d_z \leq 0,3 \mu\text{m},$

- 15 insbesondere bevorzugt

$$0,01 \mu\text{m} \leq d_z \leq 0,2 \mu\text{m}.$$

- In einer weiter bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemässen Verfahrens umfassen die Elemente E_x - mit $1 \leq x \leq n$ - Al und/oder Si und/oder Cr und/oder Bor. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemässen Verfahrens umfasst die Hartstoffschicht eine CrC-, CrN-, CrCN- oder eine WC-C-Schicht.
- 20

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemässen Verfahrens umfasst die Hartstoffschicht eine TiAlN-

und/oder TiCrN-Schicht, wobei in einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform die Hartstoffschicht eine TiAlN-Schicht umfasst, dabei, insbesondere bevorzugt, eine TiAlN-Schicht ist.

Die Hartstoffschicht weist bevorzugterweise eine Schichtdicke von mindestens 2 μm auf.

Als Lösung wird bevorzugterweise eine Wasserstoffperoxidlösung eingesetzt, dabei bevorzugt mit höchstens 50 Gew.% Wasserstoffperoxid, insbesondere bevorzugt mit höchstens 20 Gew.% Wasserstoffperoxid. In diese Lösung wird bevorzugterweise weiter NaOH zugesetzt, dies bevorzugt mit höchstens 5 Gew.%, insbesondere bevorzugt mit höchstens 0,5 Gew.%.
10

Dabei wird weiter bevorzugt der Lösung mindestens einer der Stoffe Di-Natriumoxalat, K-Na-Tartrat-Tetrahydrat zugefügt, dies vorzugsweise mit höchstens 5 Gew.%, insbesondere bevorzugt mit höchstens 0,5 Gew.%. In einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform umfasst die eingesetzte Lösung, ausser Wasser, ausschliesslich Wasserperoxid, bevorzugt mit den angegebenen Gew.%, sowie NaOH, ebenfalls bevorzugt mit den angegebenen Gew.%, sowie mindestens eines der erwähnten Stoffe Di-Natriumoxalat, K-Na-Tartrat-Tetrahydrat, ebenfalls bevorzugt in der angegebenen Konzentration.
15
20

Beispiele:

Es wurden Hartmetall-Wendeschneidplatten mit einem Schichtpaket TiN/TiAlN beschichtet. Die TiN-Zwischenschicht wies eine Dicke von 0,5 μm auf, die Gesamtdicke des Paketes betrug 4 μm .
25

Variante 1:

In einer Lösung: - H_2O_2 : 17,5 Gew.%

- 5 -

- Di-Natriumoxalat: 2,5 Gew.%

- NaOH: 0,25 Gew.%

5 wurde bereits 10 min. nach Einbringen^A der beschichteten Substrate in die Lösung, bei 50°C, der Beginn des Entschichtungs-
vorganges sichtbar. Es lösten sich Hartstoffschichtstücke mit einer Grösse bis zu 30 mm² ab. Nach zwei Stunden waren die Substrate vollständig entschichtet, ohne jegliche Beeinträchtigung der Hartmetallsubstratoberfläche.

Variante 2:

10 Die obengenannten beschichteten Hartmetallwendeschneidplatten wurden in einer Lösung:

- H₂O₂ : 17,5 Gew.%

- K-Na-Tartrat-Tetrahydrat: 2,5 Gew.%

- NaOH: 0,1 Gew.%,

15 bei 30°C entschichtet.

Wiederum war bereits nach 10 min. der Beginn des Entschichtungs-
vorganges sichtbar. Abgelöste Hartstoffschichtstücke waren klar in der Entschichtungs-
lösung erkennbar. Nach 2 Std. waren die Wendeschneidplatten ohne jegliche Beeinträchtigung der
20 Hartmetallsubstratoberfläche entschichtet.

Es ist ersichtlich, dass das erfindungsgemässe Verfahren bereits bei relativ tiefen Lösungstemperaturen höchst zufriedenstellend wirkt, bei Temperaturen z.B. im Bereich von 20°C bis 60°C.

Patentansprüche:

1. Verfahren zum Entschichten von Hartstoffschichten ausser aus TiN von Hartmetallsubstraten, dadurch gekennzeichnet, dass man zwischen Hartmetallsubstrat und Hartstoffschicht eine TiN-
5 Zwischenschicht aufbringt, und dass man die Hartstoffschicht durch selektives Auflösen der TiN-Schicht durch Poren der Hartstoffschicht hindurch entfernt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Hartstoffschicht eine Schicht des Typs umfasst

10 $(E_1, E_2, \dots, E_n)X,$

mit

E_x : Element Nr. $n = x$ aus einer der Gruppen 4, 5, 6, 13, 14 des Periodensystems der "new notation" gemäss IUPAC.

15 X : mindestens ein Element der Gruppe N, C, O

n : Laufparameter, mit ≥ 2 , vorzugsweise mit $n = 2$.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die Schichtdicke der Zwischenschicht (d_z) wie folgt wählt:

$$0,01 \mu\text{m} \leq d_z \leq 0,5 \mu\text{m},$$

20 vorzugsweise $0,01 \mu\text{m} \leq d_z \leq 0,3 \mu\text{m},$

vorzugsweise $0,01 \mu\text{m} \leq d_z \leq 0,2 \mu\text{m}.$

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Elemente E_x ($1 \leq x \leq n$) Aluminium und/oder Silizium und/oder Chrom und/oder Bor umfassen.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Hartstoffschicht eine CrC-, CrN-, CrCN- oder WC-C-Schicht umfasst, vorzugsweise ist.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Hartstoffschicht eine TiAlN- und/oder TiCrN-Schicht umfasst.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Hartstoffschicht eine TiAlN-Schicht umfasst, vorzugsweise eine TiAlN-Schicht ist.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Hartstoffschicht eine Dicke von mindestens 2 µm aufweist.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass man als Lösung eine Wasserstoffperoxidlösung einsetzt, vorzugsweise mit höchstens 50 Gew.% Wasserstoffperoxid, insbesondere bevorzugt mit höchstens 20 Gew.% Wasserstoffperoxid.

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass man der Lösung NaOH zusetzt, vorzugsweise mit höchstens 5,0 Gew.%, vorzugsweise mit höchstens 0,5 Gew.%.

11. Verfahren nach Anspruch 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, dass man der Lösung mindestens eines der Stoffe Di-Natriumoxalat, K-Na-Tartrat-Tetrahydrat zufügt, vorzugsweise mit höchstens 5 Gew.%.

12. Verfahren nach Anspruch 9, 10 und 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Lösung ausser Wasser ausschliesslich die erwähnten Substanzen aufweist.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/CH 99/00234

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C23G1/20 C23G1/19 C23G1/24

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C23G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 41 10 595 C (THYSSEN EDELSTAHLWERKE) 26 November 1992 (1992-11-26) page 2, line 53-60; claim 1; table 1 ---	1,2,4-7, 9-12
X	DE 43 39 502 A (THOENE CARL STEFAN ;BRENDL HANS DIETER DR (DE)) 1 June 1995 (1995-06-01) cited in the application example 2 ---	1,2,4,6, 7,9,11
A	US 4 889 589 A (MCCOMAS CHARLES C) 26 December 1989 (1989-12-26) claim 1 ---	1
A	WO 92 07110 A (UNION CARBIDE COATINGS SERVICE) 30 April 1992 (1992-04-30) --- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

25 August 1999

Date of mailing of the international search report

02/09/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Torfs, F

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/CH 99/00234

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>DE 41 01 843 C (EIFELER WERKZEUGE) 2 April 1992 (1992-04-02) -----</p>	

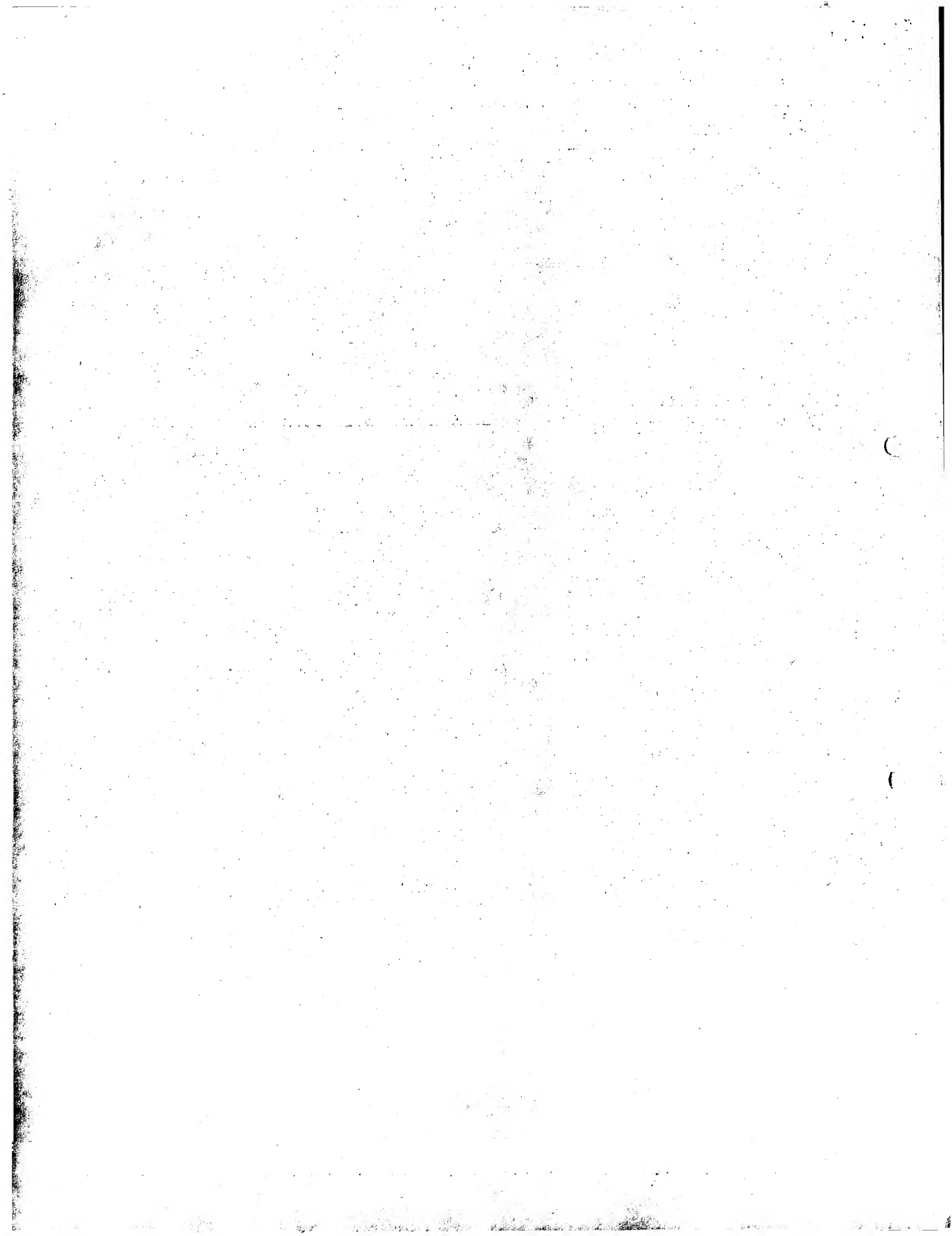
INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/CH 99/00234

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 4110595 C	26-11-1992	NONE	
DE 4339502 A	01-06-1995	NONE	
US 4889589 A	26-12-1989	NONE	
WO 9207110 A	30-04-1992	CA 2071944 A,C DE 69113020 D DE 69113020 T EP 0506928 A JP 5503320 T US 5232619 A US 5290362 A	20-04-1992 19-10-1995 18-04-1996 07-10-1992 03-06-1993 03-08-1993 01-03-1994
DE 4101843 C	02-04-1992	NONE	



INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/CH 99/00234

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 4110595	C	26-11-1992	KEINE	
DE 4339502	A	01-06-1995	KEINE	
US 4889589	A	26-12-1989	KEINE	
WO 9207110	A	30-04-1992	CA 2071944 A,C	20-04-1992
			DE 69113020 D	19-10-1995
			DE 69113020 T	18-04-1996
			EP 0506928 A	07-10-1992
			JP 5503320 T	03-06-1993
			US 5232619 A	03-08-1993
			US 5290362 A	01-03-1994
DE 4101843	C	02-04-1992	KEINE	

PCT/CH 99/00234

IPK 6 C23G1/20 C23G1/19 C23G1/24

IPK 6 C23G

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

Torfs. F

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intr. Internationales Aktenzeichen

PCT/CH 99/00234

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 41 01 843 C (EIFELER WERKZEUGE) 2. April 1992 (1992-04-02) -----	